

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПОЛИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ,
СОДЕРЖАЩЕЙ МЕЗОГЕННЫЕ ГРУППЫ*Гросберг А.Ю.*

Рассмотрены модельные макромолекулы, в которых стержневидные мезогенные группы включены в гибкую бесстелесную цепь либо в виде боковых привесок, либо в виде участков основной цепи. При надлежащем выборе параметров свойства обеих моделей для длинных цепей совпадают. Переход клубок — глобула происходит в длинных цепях выше θ -точки; он имеет характер фазового перехода первого рода и сопровождается ориентационным упорядочением стержней внутри глобулы. Исследовано также метастабильное изотропное состояние и найдена область возможного существования изотропной глобулы.

Изучение макромолекул, включающих низкомолекулярные группировки, способные к образованию жидкокристаллических мезофаз, весьма актуально с точки зрения многих разнообразных приложений. Обзор имеющихся экспериментальных данных можно найти в книге [1] и статье [2]. Однако трактовка получаемых в этой области результатов существенно затруднена отсутствием последовательного теоретического подхода к подобным системам. Лишь в самое последнее время были выполнены работы [3—5], где построены диаграммы состояний раствора жесткоцепных макромолекул [3] и полугибкоцепных макромолекул в изотропном [4] и анизотропном [5] состояниях.

Первый шаг к построению более подробной теории, применимой к различным типам цепей, был сделан по методу И. М. Лифшица [6—8] в работе [9] для случая одной изолированной макромолекулы. Изучение этого случая интересно не только с принципиальной точки зрения, но и для ряда приложений, прежде всего биологических.

Выведенные в работе [9] уравнения были проанализированы для относительно коротких молекул с мезогенными группами в основной цепи [9] и в боковых привесках [10]. В настоящей работе мы проследим изменение найденных пространственных структур и термодинамических свойств при удлинении цепи. При этом мы обнаружим целый ряд новых качественных особенностей, многие из которых малочувствительны к выбору исследуемой модели.

Переходя к рассмотрению длинных цепей, мы должны помнить, что поведение предельно длинных цепей универсально в области хорошего растворителя (впервые это было ясно показано в работе [11], см. также обзоры [7, 8]) и в θ -области [7, 8, 12, 13]. С методической точки зрения весьма интересно проследить возникновение универсальных свойств для конкретной модели цепи [4].

Поскольку определенную пространственную структуру цепь может иметь только в состоянии глобулы [6], мы сосредоточим внимание именно на этом состоянии, а также на анализе перехода глобула — клубок.

Напомним основные обозначения и выведенные в работе [9] уравнения. Мы рассматриваем цепи, звенья которых представляют собой твердые стержни. Эти стержни моделируют мезогенные группы. Длина стерж-

ия l намного превышает его толщину, т. е. характерный радиус взаимодействия d . Иными словами, стержень состоит из большого числа $p = l/d \gg 1$ жестко скрепленных мономерных единиц.

Положение каждого стержня определяется радиус-вектором начала \mathbf{x} и единичным вектором направления \mathbf{u} . Возникающая структура характеризуется распределением в пространстве и по направлениям общей плотности числа звеньев $n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$, и плотности вероятности координат и направлений концевого звена $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{u})$. Уравнения формулируются в терминах оператора условных вероятностей \hat{g} [14]

$$\hat{g}\psi = \int g(\mathbf{x}, \mathbf{u}; \mathbf{x}', \mathbf{u}') \psi(\mathbf{x}', \mathbf{u}') d^3\mathbf{x}' dO_u / 4\pi, \quad (1)$$

где dO_u — элемент телесного угла направлений вектора \mathbf{u} .

Анализ показывает [9], что в равновесном глобулярном состоянии распределения n и ψ связаны равенствами

$$\Lambda n = \psi^+ \hat{g} \psi = \psi \hat{g}^+ \psi^+, \quad (2)$$

где крестом обозначено эрмитово сопряжение, а параметр Λ определяет нормировку ψ . Конформационная энтропия при этом равна

$$S = \int n \ln [\hat{g}\psi/\psi] d^3\mathbf{x} dO_u / 4\pi = \int n \ln [\hat{g}^+ \psi^+ / \psi^+] d^3\mathbf{x} dO_u / 4\pi \quad (3)$$

Различными функциями g можно описать широкий класс цепей. Мы ограничимся в данной работе двумя моделями, в которых соединяющая стержни основная цепь считается гибкой и бестелесной.

Модель I — жесткие боковые привески [10]

$$g_1 = g_0(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \quad (4)$$

Модель II — жесткие участки основной цепи [9]

$$g_{II} = g_0(|\mathbf{x} - \mathbf{x}' - l\mathbf{u}'|) \quad (5)$$

Характерная длина связи между стержнями определяется из соотношений

$$\int g_0(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = 1; \quad \int \mathbf{x}^2 g_0(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = a_0^2 \quad (6)$$

Поскольку обе модельные цепи состоят из одинаковых звеньев, то при условии $a_0 \gg d$ вклады взаимодействий в свободные энергии для обеих моделей при одинаковых плотностях $n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ совпадают, т. е. описываются единым функционалом $E\{n\}$. Это позволяет производить анализ свойств моделей путем сравнения их между собой.

Для дальнейшего оказывается удобным выделить явно угловую часть распределения плотности, т. е. положить

$$n(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \bar{n}(\mathbf{x}) w_x(\mathbf{u}); \quad \int w_x(\mathbf{u}) dO_u / 4\pi = 1 \quad (7)$$

В этом случае из формулы (2) легко найти для модели I

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \psi^+(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \bar{\Phi}(\mathbf{x}) w_x(\mathbf{u}) \quad (8)$$

и для модели II

$$\psi^+(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \psi(\mathbf{x} + l\mathbf{u}, -\mathbf{u}) = \bar{\Phi}^+(\mathbf{x}) w_x(\mathbf{u}) \quad (9)$$

Подставляя эти результаты в выражение для энтропии (3), нетрудно найти для модели I

$$S_I = \int \bar{n} \ln \frac{\hat{g}\bar{\Phi}}{\bar{\Phi}} d^3\mathbf{x} - \int \bar{n} \left[\int w_x(\mathbf{u}) \ln w_x(\mathbf{u}) \frac{dO_u}{4\pi} \right] d^3\mathbf{x}, \quad (10)$$

где \hat{g} фактически уже представляет собой оператор интегрирования с ядром g_0 по обычному трехмерному пространству. Результат (10) имеет простой смысл. Поскольку в модели I направления стержней фактически не связаны линейной памятью, то энтропия разбивается на сумму двух слагаемых. Первое — энтропия упаковки в пространстве связанных начальных точек стержней — естественно имеет вид и смысл энтропии простейшей модели бусинок [6–8]. Второе слагаемое — энтропия независимого ориентационного распределения стержней.

Аналогичная формула для модели II имеет вид

$$S_{II} = \int \bar{n} \ln \frac{\hat{g}_{eff}\bar{\Phi}}{\bar{\Phi}} d^3x - \int \bar{n} \left[\int w_x(u) \ln \frac{\psi(x, u)}{\bar{\Phi}(x)} \frac{dO_u}{4\pi} \right] d^3x, \quad (11)$$

где \hat{g}_{eff} — оператор трехмерного интегрирования с ядром

$$g_{eff}(x, x') = \int g_0(|x-x'-lu'|) w_{x'}(u') \frac{dO_{u'}}{4\pi} \quad (12)$$

Проанализируем полученный результат. Рассмотрим сначала внутренность предельно большой глобулы, где структура пространственно однородна. В этой области первые слагаемые в формулах (10) и (11) равны нулю, а вторые совпадают, так как в пространственно-однородном случае $w(u)=w(-u)$. Следовательно, совпадают и свободные энергии $F=E-TS$ обеих моделей (о совпадении E см. выше).

Таким образом, в объемном приближении пространственные структуры и все термодинамические свойства глобул одинаковы для макромолекул с жесткими участками основной цепи и с жесткими боковыми привесками.

Для анализа этих общих свойств учтем, что рассмотрение диаграммы состояний раствора полугибкоцепных макромолекул [5] было основано на возможности пренебречь трансляционной энтропией звеньев точно так же, как мы в объемном приближении пренебрегли первыми слагаемыми (10) и (11). Остальные же слагаемые свободной энергии в нашем случае совпадают со случаем, исследованным в работе [5], поэтому результат минимизации свободной энергии по распределению $w(u)$ можно прямо заимствовать из этой работы.

Напомним, что уже существенно выше θ -температуры* раствор полугибкоцепных макромолекул в широком интервале плотностей расслаивается на изотропную и жидкокристаллическую фазы [5]. Это означает, что соответствующий равновесный химический потенциал как функция плотности имеет при больших плотностях область отрицательных значений выше θ -точки, т. е. уже тогда, когда при малых плотностях он положителен.

Отсюда следует, что выше θ -точки цепь образует глобулу с ориентационно-упорядоченным жидкокристаллическим строением. Подобно тому как это имело место в модели бусинок [6–8], описанная форма химического потенциала приводит к тому, что структура глобулы несущественно зависит от температуры вплоть до самой точки перехода глобулы в клубок. Сам же этот переход имеет характер фазового перехода первого рода и происходит, подчеркнем это еще раз, при $T_n > \theta$.

При неизменном характере сил, действующих между элементарными мономерами, θ зависит от p . При $p \gg 1$ имеет место асимптотическая формула $\theta \sim \theta_0 p / \ln p$ [16]. Зависимость T_n от p для большой глобулы имеет такой же функциональный вид.

Возникающая глобулярная структура имеет сферически симметричную форму, причем директор локальной нематической мезофазы всюду ориентирован в радиальном направлении.

* Под θ -точкой мы здесь понимаем точку инверсии второго вириального коэффициента системы стержней. Из работы [15] следует, что с точностью до $1/p$ эта точка совпадает, например, с критической точкой изотропного раствора бесконечно длинных цепей [4].

Напомним, однако, что переход клубок — глобула в коротких цепях [9, 10] происходит ниже θ -точки. Ясно вообще, что температура перехода уменьшается с уменьшением числа звеньев N , так как поверхностная энергия глобулы положительна. Поэтому непосредственно при температуре T_n^* никакой конечный кусок цепи не может образовать термодинамически выгодную глобулу в качестве зародыша новой глобуллярной фазы. Следовательно, для образования глобулы требуется согласованное движение всех звеньев. Очевидно, что соответствующее время релаксации весьма велико (в гауссовой цепи, как известно, $\tau \sim N^2$, в цепи с взаимодействием показатель степени может отличаться от двух). Поэтому необходимо рассмотреть метастабильное изотропное состояние при $T < T_n$.

Заметим, что при понижении температуры ниже T_n все меньшие по размеру глобулы становятся термодинамически выгодными и могут слу-



жить зародышами глобуллярной фазы; соответственно уменьшается время релаксации системы в эту фазу. Разумеется, эта ситуация типична для кинетики фазовых переходов первого рода.

В изотропном состоянии $w_x(u)=1$, и ядро g_{eff} (12) зависит только от модуля разности аргументов. Поэтому энтропии обеих рассмотренных моделей (10) и (11) сводятся к энтропии модели бусинок. Для модели II соответствующая характерная длина равна

$$a_{\text{eff}}^2 = \int \mathbf{y}^2 g_{\text{eff}}(y) d^3 y = a_0^2 + l^2. \quad (13)$$

Следовательно, в метастабильном изотропном состоянии цепь совершает фазовый переход клубок — глобула так, как это характерно для модели бусинок. Напомним [7, 8], что этот переход происходит несколько ниже θ -точки и допускает универсальное описание в терминах второго и третьего вириальных коэффициентов взаимодействия звеньев B и C . В нашем случае звенья есть стержни, следовательно [17], $B \sim b\tau$, где $b \sim l^2 d$ и $\tau = (T - \theta)/\theta$, а $C \sim l^3 d^3 \ln l/d$.

Заметим, что при $p \gg 1$

$$b/a_{\text{eff}}^3 \ll 1; \quad \sqrt{C}/a_{\text{eff}}^3 \ll 1 \quad (14)$$

Поэтому, согласно работам [7, 8], переход в изотропную глобулу для модели II имеет характер резкого перехода ниже θ -точки, близкого к фазовому переходу первого рода. Для модели I картина перехода зависит от a_0 , при небольших a_0 («густая гребенка») переход плавно происходит в θ -области.

При уменьшении температуры плотность в изотропной глобуле увеличивается. Ясно, что изотропная фаза становится абсолютно неустойчивой при той плотности, при которой неустойчиво изотропное состояние системы разорванных стержней, т. е. во всяком случае при объемной доле

$\Phi_a \sim d^2 l \bar{n}_a \sim 1/p^2$. Из результатов по модели бусинок [7, 8] легко найти соответствующую температуру. Для существования области метастабильности изотропной глобулы она должна быть ниже точки возникновения этого состояния, что возможно только при достаточно большом числе звеньев

$$N \geq p^{1/2} \quad (15)$$

В формуле (15), полученной из результатов работ [7, 8] по модели бусинок, не учтены логарифмические по p множители, так как они выходят за рамки точности теории [7, 8].

Полученные результаты суммированы на рисунке. Они находятся в хорошем согласии с численными экспериментами, проведенными в работах [18, 19]. В самом деле, при малых $p \geq 1$ рост их не приводит к возникновению жидкокристаллической фазы, но уменьшает характерные параметры (14); тем самым температура перехода клубок — глобула уменьшается относительно θ -точки [7, 8]. Однако при дальнейшем возрастании p температура перехода клубок — глобула начинает возрастать быстрее θ -температуры, сам переход при $p \gg 1$ сопровождается ориентационным упорядочением и происходит выше θ -точки. Именно такая немонотонность явилась основным результатом работы [18]. При более детальном сопоставлении теории и численного эксперимента следует иметь в виду, что длины жестких участков в работах [18, 19] не фиксировались, а сами определялись равновесием. В заключение отметим, что для наблюдения описанных выше явлений необходимо принимать исключительно жесткие меры для предотвращения агрегации цепей и выпадения осадка.

Автор благодарен И. М. Лифшицу, А. Р. Хохлову за полезные дискуссии.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Панков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977.
2. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
3. А. Р. Хохлов, Высокомолек. соед., A21, 1981, 1979.
4. А. Р. Хохлов, Высокомолек. соед., A20, 2754, 1978.
5. А. Р. Хохлов, Высокомолек. соед., B21, 201, 1979.
6. И. М. Лифшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
7. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Rev. Mod. Phys., 50, 683, 1978.
8. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Успехи физ. наук, 127, 353, 1979.
9. А. Ю. Гросберг, Высокомолек. соед., A22, 90, 1980.
10. А. Ю. Гросберг, Высокомолек. соед., A22, 96, 1980.
11. Р. Г. de Gennes, Phys. Letters, A38, 339, 1972.
12. Р. Г. de Gennes, J. Phys. Letters, 36, 55, 1975.
13. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Ж. эксперим. и теорет. физики, 71, 1634, 1976.
14. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1972.
15. А. Р. Хохлов, J. Phys., 38, 845, 1977.
16. Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
17. L. Onsager, Ann. V. Y. Acad. Sci., 51, 627, 1949.
18. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
19. Т. М. Бирштейн, А. М. Ельяшевич, Л. А. Моргенштерн, Byophys. Chem., 1, 242, 1974.

PHASE DIAGRAM OF POLYMERIC MACROMOLECULE CONTAINING MESOGROUPS *Grosberg A. Yu.*

Summary

The simulative macromolecules have been considered, which the bar-like meso-groups are included into a flexible non-corporal chain either as side branchs or as parts of main chain. For long chains the properties of the both models coincide under proper choice of parameters. For long chains coil-globule transition happens above θ -point; it has the character of the first kind phase transition and is accompanied by oriented ordering of the bars inside of the globule. The metastable isotropic state is also investigated and the range of possible existence of isotropic globule is found.